Phil. Dis

Untersuchungen an einem System Liesegangscher periodischer Fällungen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der Hohen Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster (Westf.).

Vorgelegt von

HEINRICH WESTERHOFF

aus Mark.

Gedruckt bei Emil Griebsch in Hamm (Westf.)

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Referent:
Professor Dr. phil. et med. R. Fricke

Korreferent:
Geheimer Regierungsrat Professor Dr. R. Schenk

Dekan:
Professor Dr. Waetgen

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555425_0023

Disposition.

I. Literatur
II. Versuchsmethodik
    1. Problemstellung
    2. Das Gallertmaterial
    3. Wahl der Komponenten
    4. Konzentrationsverhältnisse
    5. Versuchsanordnung
    6. Schneidemethodik
III. Analytischer Teil
IV. Untersuchungsergebnisse
V. Berechnung des Ionenaktivitätsproduktes
VI. Besprechung der Resultate
VII. Zusammenfassung

Literatur.

1. Untersuchungen über den Mechanismus der Entstehung Liesegangscher Ringsysteme. Diss. Frieling, Münster 1924.
2. Untersuchungen über den Mechanismus der Entstehung Liesegangscher Ringsysteme und die Gültigkeit des Fickschen Gesetzes in Agargallerte. Diss. Kleebeck, Münster 1925.
3. Zeitschrift für Physikal. Chemie, 124 Bd., 5/6 Heft 1926. „Untersuchungen an einem Liesegangschen „rhythmischen" Fällungssystem." R. Fricke und O. Suwelack.

R. F. Liesegang beobachtete im Jahre 1898 rhythmische Fällungen in Gallerten, welche nach ihm den Namen „Liesegangsche Ringe" erhalten haben.

Nach Ostwald[1] besteht Liesegangs Versuch aus folgendem: „Wenn man eine Glasplatte mit einer Schicht Gelatine, welcher eine geringe Menge Kaliumbichromat zugesetzt ist, überzieht und auf die erstarrte Schicht einen Tropfen Silbernitratlösung setzt, so bildet sich zunächst an der Berührungsstelle ein Niederschlag von schwerlöslichem Silberbichromat. Durch Diffusion verbreitet sich dann das Silbersalz weiter in der Gelatine; statt aber gleichförmig den Raum zu füllen, ordnet sich der entstehende Niederschlag in Gestalt von scharfgezeichneten Ringen um den Tropfen an. Diese Ringe erscheinen anfangs dicht nebeneinander, in dem Masse aber, wie sich neue Ringe bilden, treten sie in immer weiteren und weiteren Zwischenräumen auf".

Nach Ostwald ist die Entstehung dieser rhythmischen Fällungen auf das Vorhandensein einer metastabilen Grenze zurückzuführen.

Unter metastabilen Lösungen versteht Ostwald übersättigte Lösungen, die sich bei Ausschluss von Kristallkeimen unter bestimmten Bedingungen anscheinend unbegrenzt lange aufbewahren lassen, ohne dabei freiwillig feste Substanz abzuscheiden. Dagegen sind labile Lösungen solche übersättigte Lösungen, die auch bei Ausschluss von Kristallkeimen schon nach kürzerer Zeit eine feste Phase bilden. Die Konzentration, bei welcher der Uebergang einer metastabilen Lösung in den labilen Zustand erfolgt, heisst dann die metastabile Grenze.

Nach Ostwald entsteht nun durch das Eindiffundieren des Silbersalzes in die chromathaltige Gelatine eine mit Silberchromat übersättigte Lösung, und erst nach Ueberschreiten der metastabilen Grenze setzt sich der Niederschlag auf einem zum Tropfen konzentrischen Kreise ab. An den entstandenen Niederschlag lagert sich so lange Silberchromat aus der gesättigten Umgebung an, bis das lösliche Chromat aus der Nähe entfernt und in den Niederschlag gegangen ist. Dann diffundiert das Silbernitrat über den Niederschlag hinaus und nach Uebersättigung eines neuen, ferner liegenden, kreisförmigen Gebietes wiederholt sich derselbe Vorgang. Weil nun die Konzentration der Silbernitratlösung immer kleiner und die metastabile Grenze infolgedessen immer später erreicht wird, werden die Ringabstände immer grösser.

[1]) Lehrbuch der allg. Chemie II. 2. II. Aufl. 1896—1902, 777 ff.

Nach H. Bechhold[1]) ist beim Entstehen rhythmischer Fällungen die Annahme von metastabilen Grenzen im Sinne Ostwalds keine hinreichende Erklärung. Neben den metastabilen Grenzen üben nach ihm die Löslichkeitsverhältnisse einen massgebenden Einfluss auf das Zustandekommen Liesegangscher Ringe aus. Bechhold lässt Silbernitrat auf Ammoniumchromat in Gelatine einwirken:

$$2\ AgNO_3 + [NH_4]_2\ CrO_4 \rightleftarrows Ag_2\ CrO_4 + 2\ NH_4\ NO_3$$

Das hierbei entstehende Ammoniumnitrat vergrössert die Löslichkeit von Silberchromat, so dass sich in der Umgebung des ausgefällten Silberchromats kein neuer Niederschlag bilden kann. Erst wenn das nachdiffundierende Silbernitrat die Ammoniumnitratzone passiert hat, findet eine neue Ringbildung statt. Dabei wird wieder Ammoniumnitrat frei, das nach dem Zentrum und nach aussen diffundiert. Nach aussen wird die neue Fällung vorbereitet, und durch das Zurückdiffundieren zum Zentrum werden die trüben Partieen um den Hauptring geklärt. »So muss sich ein Ring um den andern schliessen, bis kein Silbernitrat in genügender Menge mehr nachdiffundiert.«

Morse und Pierce[2]) versuchten als erste die metastabile Grenze und die Schnelligkeit der Diffusion der reagierenden Substanzen mathematisch zu erfassen. Sie verwandten zu ihren Versuchen die Umsetzung zwischen Silbernitrat und Kaliumchromat:

$$2\ AgNO_3 + K_2\ CrO_4 \rightleftarrows Ag_2\ CrO_4 + 2\ KNO_3$$

Bei Gegenwart einer festen Phase bestand die Beziehung $Ag^2 \times CrO_4'' = K$, wobei K das Löslichkeitsprodukt bedeutete. Unter der Annahme, dass in übersättigter Lösung das Massenwirkungsgesetz seine Gültigkeit behält, fanden sie durch quantitative Messungen, »dass in dem Fall der Bildung von Silberchromat in Gelatinelösung ein bestimmtes konstantes Produkt $Ag_2 \times CrO_4'' = H$ existiert, welches die Grenze der Uebersättigung für Silberchromat in Abwesenheit der festen Phase bestimmt.«

Weil sie aber bei dieser Berechnung des Gesamtprozesses einen einfachen Diffusionsverlauf annahmen und den Einfluss der Niederschlagsbildung auf die Diffusionsverläufe vernachlässigten, führte ihr Weg zu falschen Resultaten.

K. Notboom[3]) unterstützt im wesentlichen die Ansicht Ostwalds, geht aber in der Erklärung des Phänomens weiter. In Ergänzung der Untersuchungen von Morse und Pierce berücksichtigt er die Störung des Diffusionsgefälles durch Niederschlagsbildung, so dass unter dieser Annahme für die Diffusionsverläufe gänzlich neue Bedingungen entstehen.

[1]) Zeitschrift für physikal. Chemie, Bd. 52, 1905, 185 ff.
[2]) Zeitschrift für physikal. Chemie 1903, Bd. 45, 1. Heft, 589 ff.
[3]) Zeitschrift für Kolloidchemie (1923), 32, 247.

Viele Forscher haben sich im Laufe der letzten drei Jahrzehnte mit grösserem oder kleinerem Erfolge bemüht, Klarheit über die Entstehung der Ringe zu schaffen, so dass es zu weit führen würde, die Ansichten aller zu bringen. Erwähnt seien noch die Arbeiten von Freundlich[1]), Hatschek[2]) Küster[3]), Hausmann[4]), Bradford[5]), Schaum[6]), Othmer[7]) und Haber[8]), von denen die drei letzten sich nur mit der metastabilen Grenze befassen.

In jüngerer Zeit hat erst R. Fricke die mathematische Erforschung des Problems wieder aufgenommen. Er erklärt das Zustandekommen rhythmischer Fällungen unter Verwendung der den betreffenden Bedingungen entsprechenden Fickschen Diffusionsgleichungen[9]). Dabei berücksichtigt er sowohl den Begriff der metastabilen Grenze als auch die Beeinflussung der Diffusionsgefälle durch Niederschlagsbildung. Auf diese Weise ist es R. Fricke gelungen, den komplizierten Fällungsprozess zu zerlegen und den Werdegang der Ringbildung zu verfolgen.

Problemstellung.

Das Ziel vorliegender Arbeit war es, rhythmische Fällungen in Gallerten zu erzeugen, sie zu zerlegen und möglichst genau quantitativ zu analysieren. Auf Grund der Analyse sollte der Gesamtprozess der Ringbildung mathematisch erfasst werden.

Das Gallertenmaterial.

Bei der Wahl einer Gallerte für die quantitative Untersuchung der in ihr erzeugten rhythmischen Fällungen war zu berücksichtigen, dass die Verschiedenartigkeit der Gallerte bezw. der Gallertenkonzentration von grösstem Einfluss auf den Diffusionsverlauf ist. Eine sechsprozentige Gelatinelösung erwies sich als genügend fest und geeignet, sie für vorliegende Zwecke zu verwerten.

Von wesentlicher Bedeutung für einen gleichmässigen Verlauf der Diffusion war die grösstmögliche Reinheit der Gelatine. Die ungereinigte Gelatine hatte einen Aschegehalt von 2,4 % an Kalziumphosphat, -Carbonat und -Chlorid. Die Gelatine wurde deshalb vier Tage mit destilliertem Wasser gewaschen, derart, dass das Wasser alle 1½ Stunden erneuert wurde. Nach der Reinigung betrug der Gehalt an Verunreinigung noch 0.84 %.

Wesentlich für die Silberbestimmung war, dass die Gelatinelösung nach dem viertägigen Waschen keine Trübung mit Silbernitrat mehr zeigte, also praktisch chlorfrei war.

Nach dem Waschen wurde die Gallerte solange filtriert, bis sie als vollkommen klare Lösung durch das Filter lief.

---

[1]) Kapillarchemie, 2. Aufl. 1909 (1922). [2]) Kolloidzeitschrift 14, 115 (1914). [3]) Zeitschrift für anorg. Chemie 33, 363, (1903). [4]) Zeitschrift für anorg. Chemie 40, 110, (1904). [5]) Biochemisches Journal 10, 169, (1916). [6]) Zeitschrift für anorg. Chemie 91, 209, (1915). [7]) Zeitschrift für anorg. Chemie 120, 241, (1922). [8]) Berichte 55, 1721, (1922). [9]) Poggendorfs Annalen 94, 59, (1855).

Die in einen Glaszylinder eingefüllte Gallerte haftet nach dem Erkalten derartig fest an der Glaswand, dass sie sich ohne genügende Vorsichtsmassnahmen nicht wieder aus dem Glaszylinder herausschieben lässt. Um das zu verhindern, wurde der Zylinder mit einer Lösung von acht Gewichtsteilen Acetylcellulose in 90 G. T. Chloroform und 10 G. T. Alkohol ausgegossen. Nach dem Verdampfen der Lösungsmittel, das an der Luft ziemlich schnell vor sich ging, lag die Acetylcellulose in Form eines dünnen, durchsichtigen Häutchens der Glaswand fest an.

Die Acetylcellulose hat keinen Einfluss auf den Diffusionsverlauf. Nach vollendetem Versuch lässt sich das Häutchen mit der Gelatine quantitativ aus dem Zylinder entfernen. Die Haut kann dann ohne weiteres von der Gelatine abgezogen werden.

Beim Erkalten der eingefüllten Gelatine zog sich die Oberfläche am offenen Zylinderende muldenförmig zusammen. Eine glatte Oberfläche wurde dadurch erzielt, dass man nach dem Erkalten vorsichtig noch etwas Lösung nachgoss. Es war nicht zu empfehlen durch einen Papieraufsatz den Zylinder zu erhöhen und nach dem Erkalten der Gallerte die Erhöhung mit einem scharfen Messer glattzuschneiden. Dabei löst sich zu leicht an der Angriffsstelle des Messers die Gelatine von der Glaswand los, so dass die Diffusion hier etwas schneller vor sich geht als innerhalb der Gallerte.

Wenn man die Gallerte direkt an der Luft erstarren lässt, bestehen die nachher sich bildenden Fällungen anstatt aus flachen aus nach dem Anfang der Gallertsäule konkaven Scheiben. Das beruht offenbar darauf, dass die Wand- und Mittelpartien bei ungleichen Temperaturen erstarren. Der Glaszylinder wurde deshalb unmittelbar nach dem Einfüllen der heissen Gelatine in ein grösseres Becherglas gestellt, das mit warmem Wasser von derselben Temperatur, wie sie die Gallerte hatte, gefüllt war. Durch das die Gallerte gleichmässig umgebende heisse Wasser wurde nunmehr eine regelmässige, langsame Abkühlung erreicht.

Wahl der Komponenten.

In dieser Arbeit sollte eine quantitative Untersuchung rhythmischer Fällungen an dem Silberchromatsystem vorgenommen werden. Die beiden Salze, die hierfür bei den meisten bisherigen Arbeiten in Frage kamen, waren Silbernitrat und Kaliumbichromat. Nun ist aber eine bekannte Erscheinung, dass Kaliumbichromat unter der Einwirkung des Lichtes die Gelatine gerbt. Hierdurch wäre der normale Ablauf der Diffusionsvorgänge gestört worden. Ich nahm daher Kaliumchromat, weil hierbei die Gefahr einer Gerbung weit geringer ist.

Zum andern musste bei der Wahl von Silbernitrat als anderer Komponente die mikroquantitative Bestimmung des Nitrates

durch den in der Gelatine enthaltenen Stickstoff sehr erschwert werden. Ich ging aus diesem Grunde von Silbersulfat aus.

Konzentrationsverhältnisse.

Mit Silbersulfat und Kaliumchromat wurden die Vorversuche gemacht, um die zur Ringbildung günstigsten Konzentrationsverhältnisse zu erfahren. Man hat hierbei aber mit der sehr schweren Löslichkeit des Silbersulfates in Wasser zu kämpfen. Es ist bei Siedehitze zu etwa 0.9 % löslich. Weil nun die Festigkeit der Gelatine unter längerem Erhitzen ungeheuer leidet, war es nur dadurch möglich silbersulfathaltige Gallerte zu erzeugen, dass man das Salz zunächst bei Siedehitze in Wasser löste und dann mit der heissen Gelatine von entsprechend höherer Konzentration innig verrührte.

Bei den Vorversuchen zeigte es sich, dass die günstigste Ringbildung eintrat, wenn die vorgelegte Lösung etwa 0,9 % Kaliumchromat und die Gallerte etwa 0,4 % Silbersulfat enthielt.

Versuchsanordnung.

Für die zu untersuchenden Systeme wurde ein grösseres Glasrohr von 16 cm Länge und einem Durchmesser von 4,5 cm, das an einem Ende mit einem Gummistopfen fest verschlossen war, mit Silbersulfatgelatine von der angegebenen Konzentration gefüllt. Weil bei Diffusionsversuchen die spezifisch schwerere Lösung immer von unten nach oben diffundieren muss, tauchte das Reagenzrohr durch einen grossen Korkstopfen hindurch in einen 4 l fassenden Glasbehälter, der mit der Kaliumchromatlösung beschickt war. Der Korkstopfen war gleichzeitig genügend dicht, um ein event. Verdunsten der Lösung zu verhindern, durch das die Chromatkonzentration wesentlich hätte beeinflusst werden können.

Das Ganze stand in einem grossen Thermostaten, dessen Rührung durch einen Heissluftmotor sich sehr ruhig gestaltete. Die Temperatur des Thermostaten wurde für die Dauer eines Versuches auf $\pm$ 0,1 °C konstant gehalten.

Die Diffusionsversuche liefen durchweg solange, bis über der kontinuierlichen Anfangsfällung sich ein oder mehrere gut ausgebildete Ringe gebildet hatten. Das war gewöhnlich nach etwa zehn Tagen der Fall. Bei den ersten beiden Systemen wurden die letzten beiden Fällungen, der dazwischen und der dahinterliegende Raum untersucht. Bei den übrigen Systemen wurde nur die letzte Fällung und der dahinterliegende Raum geschnitten und analysiert.

Schneidemethodik.

Die Gewinnung der Schnitte ging in folgender Weise vor sich: Das mit der Gallerte gefüllte Reagenzglas wurde aus dem Thermostaten herausgenommen. Nach vorsichtiger Entfernung des Gummistopfens wurde die Gallerte mit der Acetylcellulose-

haut aus dem Glase entfernt und das Häutchen abgezogen. Darauf wurde die Gallerte schnell wieder in das Rohr hineingeschoben, in ein Mikrotom[1]) gesetzt und mit einem 6 cm breiten, schmalrückigen, haarscharfen Messer zerlegt.

Ein grösseres Anfangsstück der Fällung wurde zunächst herausgeschnitten, nur grob gewogen und nicht analysiert. Die Fällungszonen und ihre Zwischenräume wurden möglichst sauber für sich gewonnen. Jede Scheibe wurde sofort nach dem Abschneiden möglichst quantitativ vom Messer in ein numeriertes und tariertes Wägegläschen hineingestreift und letzteres mit gut schliessendem Deckel verschlossen. Danach wurden alle Wägegläschen möglichst schnell gewogen.

Während des Verlaufes der Diffusion hatte sich im Reagenzglase zwischen Gallerte und Acetylcellulose ein kontinuierlicher Niederschlag von Silberchromat festgesetzt. Dieser Niederschlag wurde nach der ersten Wägung sorgfältig rund herum von der Scheibe abgeschnitten, und der Rückstand gleich hinterher in tarierten Wägegläschen noch einmal gewogen.

Die erste Wägung diente zur Feststellung des Abstandes der einzelnen Schnitte, während die zweite lediglich für die Analyse in Frage kam.

Hierauf begannen die Analysen, die für ein System gewöhnlich in etwa vierzehn Tagen bis drei Wochen erledigt waren.

Analytischer Teil.

Bei der Trennung von Silber, Chrom, Kalium und Schwefelsäure stiess ich wegen der Gegenwart von Gelatine zunächst auf grosse Schwierigkeiten.

Es wurde versucht, die Gelatine vor der Trennung der Komponenten zu veraschen, und dann Silber als Chlorsilber, Chrom durch Fällung mit Ammoniak, Schwefelsäure als Bariumsulfat und zuletzt Kalium als Kaliumsulfat zu bestimmen.

Das Veraschen der Gelatine liess sich nicht in einem Porzellantiegel durchführen, weil ein Teil des Chroms als gelber, nicht entfernbarer Rückstand in der Glasur des Tiegels verblieb.

Es wurde deshalb in einem geräumigen Platintiegel verascht. Dabei zeigte es sich, dass beim Aufnehmen der Asche mit Säuren etwa 40 % Chrom und Silber als unlöslicher Rückstand im Tiegel verblieb und so die Trennung dieser beiden Metalle erschwerte.

Um dem zu entgehen, wurde in einem Nickeltiegel verascht, und der Rückstand durch eine Schmelze mit NaOH in Lösung gebracht. Diese Methode scheiterte aber daran, dass ich zu wenig Silber fand. Offenbar hafteten geringe Mengen Silbers sehr fest an der grossen Wandlung des Tiegels.

[1]) R. Fricke, Zeitschrift für Elektrochemie.

Ich versuchte weiter die Wirkung der Gelatine durch längeres Erhitzen abzuschwächen und dann auf dem üblichen Wege die Komponenten zu trennen. Dabei musste allerdings in grösserer Verdünnung analysiert werden. Diese Methode war unausführbar, weil schon Chlorsilber sich zu langsam abfiltrieren liess. Ferner kann Chrom hier nicht nach unseren gebräuchlichen Methoden bestimmt werden, weil bei der Fällung des Chroms die Gelatine sich störend bemerkbar macht.

Ich ging dazu über, vor dem Veraschen der Gelatine Silber elektrolytisch zu bestimmen. Dann dampfte ich ein, veraschte im Platintiegel und schmolz den Rückstand mit Natriumcarbonat und -Nitrat. In der gelösten Schmelze sollte Chrom als Cr_2O_3, Sulfat als Bariumsulfat und Kalium, nach der Trennung von Natrium, als Kaliumsulfat bestimmt werden.

Man hätte auch nach der elektrolytischen Bestimmung des Silbers und dem Veraschen im Platintiegel den Rückstand mit Salzsäure aufnehmen können, um dann den üblichen Trennungsweg zu beschreiten. Der beim Lösen in Salzsäure zurückbleibende Rest wäre Cr_2O_3 gewesen. Man lief allerdings hierbei Gefahr, dass von dem unlöslichen Rückstand Sulfat okkludiert wurde.

In der Tat wurde bei der Sulfatbestimmung 35—40 % $BaSO_4$ zu wenig gefunden. In erster Linie ist diese grosse Differenz wohl darauf zurückzuführen, dass durch den beim Veraschen der Gelatine entstehenden Kohlenstoff das vorhandene Sulfat teilweise reduziert wird und sich verflüchtigt.

Sodann wurde mit einer von Professor Böttger, Leipzig, liebenswürdigerweise angegebenen Methode versucht, die Komponenten zu trennen. Der Analysenweg war folgender:

Man schied das Silber unter Zugabe von Salpetersäure elektrolytisch ab. Hierbei musste nach Böttger Alkohol zugegeben werden, um die Bildung von Silbersuperoxyd zu verhindern. Nach Verdampfen der Salpetersäure und Oxydieren von etwa entstandenem Chrom-3-Salz wurde durch Zugabe von Bariumjodid und Salzsäure das Sulfat gefällt und gleichzeitig Chromat unter Abscheidung von Jod reduziert. Das Jod wurde mit Thiosulfat titrimetrisch bestimmt. Bariumsulfat, das ja in der Kälte gefällt war, hätte durch ein Buwa- oder Cellafilter filtriert werden müssen. Aus dem Filtrat des Bariumsulfat-Niederschlages hätte nach Entfernen des überschüssigen Bariums das Kalium als Sulfat bestimmt werden können.

Die Anwendung dieser Methode wurde dadurch vereitelt, dass das Chromat bei Gegenwart von Gelatine auch durch Jodwasserstoff nicht quantitativ reduziert und bestimmt werden konnte.

Darauf versuchte man nach der elektrolytischen Bestimmung des Silbers die zur Trockne eingedampfte Substanz im Silbertiegel zu verkohlen, den entstandenen Kohlenstoff mit Natriumperoxyd zu oxydieren und den Rückstand mit Natriumhydroxyd aufzuschliessen. Mit der von Böttger angegebenen Methode hätte man weiter analysieren können. Das ging nicht, weil einmal sich das Oxydieren der entstandenen Kohle sehr schwierig gestaltete, und weiter auch in der Alkalischmelze ein Teil des entstehenden Chromats, etwa 20—25 % gleich wieder reduziert wurde. Dadurch wurde eine Bestimmung des Chromats mittels der Jodometrie hinfällig.

Durch Kontrollanalysen wurde festgestellt, dass allgemein in stark alkalischen Chromatlösungen Chromat nicht durch Reduktion mit Jodwasserstoff bestimmt werden kann. Es wurde auch hier durchschnittlich 20 % Chromat zu wenig gefunden, obwohl nur reinstes Alkali (pro analysi) von Merck verwandt wurde.

Eine Teilung der Schnitte und damit des Analysenwegs ergab gleichfalls keine Möglichkeit eine exakte Trennung der Komponenten zuwege zu bringen.

Schon früher war versucht worden, die Gelatine im Bombenrohre mit rauchender Salpetersäure zu verbrennen. Das wurde aber für ziemlich umständlich gehalten, weil ein Teil des Chroms zusammen mit einem Teile des Silbers sich nicht in der rauchenden Salpetersäure löste. Als aber alle Versuche die Komponenten zu trennen fehlschlugen, kam man wieder darauf zurück, zumal sich ja jetzt diese Methode durch die vorhergehende elektrolytische Bestimmung des Silbers wesentlich zu vereinfachen schien.

Folgende Trennungsmethode ergab dann bei genauester Nachprüfung unter Verwendung bekannter Mengen von Silbersulfat und Kaliumchromat brauchbare Resultate:

In einer wässrigen, salpetersäurehaltigen Lösung von etwa 400 cm^3 wurde Silber elektrolytisch abgeschieden bei einer konstanten Spannung von 1,38 Volt und einer Temperatur von 54—60 Grad C.

Um eine schnellere Abscheidung zu ermöglichen, wurden zwei Netzelektroden ineinandergesetzt. Die innere Elektrode diente als Kathode und wurde von der äusseren, der Anode, zu etwa ¾ umgeben. In die innere Elektrode tauchte ein Rührer, der durch eine bewegliche Welle mit einem Motor verbunden war und die ganze Flüssigkeit sehr kräftig bewegte. Auf diese Weise setzte sich alles Silber in höchstens einer halben Stunde quantitativ ab.

Beim Entfernen der Elektroden musste sehr vorsichtig verfahren werden, um nachträgliches Auflösen des abgeschiedenen Silbers in der verdünnten Salpetersäure zu vermeiden. Das Becherglas wurde deshalb langsam heruntergelassen, und der

eben freiwerdende Teil der Kathode gleich kräftig mit destilliertem Wasser gespült.

Das Zugeben von Alkohol zur Verhinderung der Bildung von Silbersuperoxyd wurde nicht für nötig gehalten, weil durch mehrere Kontrollanalysen mit und ohne Zugabe von Alkohol nur Differenzen von höchstens 0,5 % gefunden wurden.

Die zirka 15 g schweren Netzelektroden wurden auf einer Mikrowage von Sartorius gewogen.

Es folgt eine Vergleichstabelle, in der der im Analysengang ermittelte Silberwert dem richtigen gegenübergestellt ist:

Theoretischer	Gefundener Wert
0.010 210 g Ag	0.010 150 g Ag
0.010 200 g Ag	0.010 140 g Ag

Die Lösung wurde zunächst im Becherglase, später in einer kleinen Porzellanschale eingeengt und dann in ein abgeschnittenes Reagenzglas von 5 cm Höhe umgefüllt. In dem Reagenzglase wurde die gelatinöse Flüssigkeit im Glyzerinbade zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde mit der der vorhandenen Gelatine entsprechenden Menge rauchender Salpetersäure versetzt und im Bombenrohre etwa 36 Stunden bei zirka 300 Grad C erhitzt. Hierdurch wurde die Gelatine quantitativ zerstört.

Die im Bombenrohre enthaltene Flüssigkeit wurde mit dem unlöslichen Rückstand zusammen eingedampft, um die Salpetersäure zu verjagen, und dann in einer 20 cm^3 fassenden Silberschale mit Natriumhydroxyd geschmolzen. Die Schmelze wurde mit Wasser aufgenommen, Chromat mit Alkohol und Salzsäure reduziert und Chrom unter Zugabe von Ammoniumchlorid mit verdünntem Ammoniak gefällt. Nach dreimaligem Dekantieren und sechsmaligem Aufwirbeln und Auswaschen mit heissem Wasser wurde Chrom als Cr_2O_3 im Mikroplatintiegel bestimmt.

Theoretischer	Gefundener Wert
0.006 211 g CrO_4	0.006 097 g CrO_4
0.006 197 g CrO_4	0.006 090 g CrO_4

Aus dem Filtrat des Chromniederschlages wurde nach dem Ansäuren und Eindampfen Sulfat mit Bariumchlorid als Bariumsulfat gefällt und nach sehr sorgfältigem Auswaschen mit heissem Wasser im Mikroplatintiegel bestimmt.

Theoretischer	Gefundener Wert
0 004 904 g SO_4	0.004 826 g SO_4
0.004 896 g SO_4	0.004 772 g SO_4

Durch verdünnte Schwefelsäure wurde aus dem Filtrat das überschüssige Barium ausgefällt. Nach der in der Literatur angegebenen Methode wurde dann die Trennung der vorhandenen kleinen Mengen Kalium von den grossen Mengen Natrium vorgenommen.[1])

In das so weit wie möglich eingeengte Filtrat wurde Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet, wobei sich die grössten Mengen Natrium als Natriumchlorid absetzten. Durch einen mit Platinkonus versehenen Trichter wurde abfiltriert und gründlich mit Alkohol gewaschen. Das Filtrat wurde zur Trockene verdampft, die freie Schwefelsäure abgeraucht und für jedes Dezigramm Salzgemisch drei cm^3 doppeltnormale Salzsäure und genügend Platinchlorwasserstoffsäure zugesetzt. Das Ganze wurde zu einem Brei verdampft und 20 cm^3 Alkohol und 5 cm^3 Aether hinzugegeben.

Die so behandelte Substanz liess ich eine halbe Stunde unter einer Glasglocke stehen, um sie dann zu filtrieren. Um event. noch vorhandene Verunreinigungen zu entfernen, liess ich den Niederschlag an der Luft trocknen, löste ihn in heissem Wasser, gab Platinchlorwasserstoffsäure und Salzsäure zu und verfuhr dann noch einmal wie vorher.

Der Niederschlag wurde mit einem Gemisch von Aether und Alkohol gewaschen. Das in dem Niederschlag enthaltene Kaliumplatinchlorid wurde durch Digerieren mit chemisch reinem Quecksilber auf dem Wasserbade zersetzt. Darauf wurde das Quecksilber durch Glühen verjagt.

Das hierbei dicht werdende Platin wurde nach dem Erkalten durch ein möglichst kleines Filter filtriert und oft mit heissem Wasser gewaschen. Die gesuchte Menge Kalium ergab sich aus dem Gewicht des im Mikrotiegel bestimmten Platin.

Die Summe der Anionen und Kationen ergab eine Genauigkeit der gesamten Analysenmethode von durchschnittlich 3 %.

Diese hohe Fehlergrenze ist wohl darauf zurückzuführen, dass bei der groben Trennung von Kalium und Natrium mit Salzsäuregas doch noch relativ viel Natrium in Lösung bleibt. Diese Menge Natrium ist für die verhältnismässig kleine Menge Kalium — 0.007 894 g — zu gross, als dass durch die weitere exakte Trennung mit Platinchlorwasserstoffsäure eine grössere Genauigkeit erzielt werden könnte.

Für die geschilderten Analysen und für die Darstellung der einzelnen Systeme wurden die saubersten Präparate und Reagenzien des Handels (Merck, pro analysi) verwandt.

Die Mengen der zu analysierenden Substanz waren verhältnismässig klein. Dementsprechend wurde auch nach Möglichkeit in nicht zu stark verdünnten Lösungen gearbeitet.

[1]) Treadwell: Quantitative Analyse. II. Teil.

Weil die Kaliumbestimmung sehr viel Zeit in Anspruch nahm, habe ich im allgemeinen die Kaliumwerte durch Subtraktion der Kationenwerte von den Anionenwerten bestimmt. Zur Kontrolle des Analysenganges wurde nur bei wenigen Analysen eine genaue Kaliumbestimmung nach der angegebenen Methode durchgeführt.

Die Untersuchungsergebnisse.

Im folgenden sind die Untersuchungsergebnisse, sowie in Tabellen und Figuren die Untersuchungsbedingungen wiedergegeben. Die Tabellen enthalten in der dritten bis sechsten Rubrik die auf die vorher beschriebene Weise in den einzelnen Schnitten gefundenen Stoffmengen in Aequivalenten pro 1 g Gallerte.

Es bedeuten Ag die elektrolytisch gefundene Silberkonzentration, CrO_4 und SO_3 die ermittelten Konzentrationen von Chromat und Sulfat. K bedeutet die auf oben angegebene Weise indirekt gefundene Kaliumkonzentration.

Rubrik 2 gibt das Gesamtgewicht jedes einzelnen Schnittes an.

Die Schnitte sind in der Richtung des eindiffundierenden Elektrolyten fortlaufend numeriert (Rubrik 1).

In dieser Reihenfolge sind in den Figuren auf der Abszissenachse die Dicken der einzelnen Schnitte eingetragen. Die unter der Abszissenachse stehenden Zahlen sind die Schnittnummern der Tabellen. Sie stehen unter der durch einen kleinen senkrechten Strich bezeichneten Mitte der betreffenden Schnittdicke.

Die analytischen Abszissenwerte sind der Uebersichtlichkeit halber nicht mit angegeben.

Die Abszissenwerte haben also hier die Bedeutung verschiedener Entfernungen von der an die vorgelegte Lösung grenzenden Endfläche der Gallerte. Allerdings fallen die Abszissenwerte O nicht mit dieser Endfläche zusammen, sondern mit einer davon ein verschieden grosses, bei der Besprechung der Kurven mit angegebenes Stück entfernten Fläche.

Die Dicken der einzelnen Schnitte sind nicht direkt am Mikrotom abgelesen, sondern den Schnittgewichten entsprechend eingetragen. Die Entfernung von 1 cm auf der Abszissenachse entspricht einer Gallertmasse von 2 g. Aus dem Innendurchmesser des mit der Gallerte beschickt gewesenen Rohres und den Schnittgewichten kann die Dicke der einzelnen Schnitte berechnet werden.

In der Richtung der Ordinate sind die gefundenen Stoffmengen in Aequivalenten pro Gramm Gallerte eingetragen. Jede gefundene Konzentration kommt über die auf der Abszisse eingetragene Mitte der Dicke des betreffenden Schnittes zu liegen.

Die Werte für das Jonenaktivitätsprodukt $[Ag^{\cdot}]^2 . [CrO_4^{''}]$

sind in den Figuren oben über den zugehörigen Schnittnummern angegeben. Hiervon wird aber noch im nächsten Abschnitt die Rede sein.

1. Versuch.

In Figur 1 und Tabelle 1 ist der Reaktionsverlauf in einem System zu sehen, das einige gut entwickelte Ringe von Silberchromat zeigte. Gefasst und analysiert wurden die beiden letzten Fällungen, der Raum vor der vorletzten und ein Stück oberhalb der letzten Fällung. Der Zwischenraum zwischen den beiden Ringen wurde ebenfalls analysiert.

Die vorletzte Fällung war beendet, während die letzte sich noch im Anfangsstadium befand. In Figur 1 liegt die vorletzte Fällung bei Punkt 4 und 5. Der fünfte Schnitt enthielt nur noch einen geringen Teil des Ringes. Dadurch ist auch der starke Abfall der Kurven für die Silber- und Chromatkonzentration von Punkt 4 nach 5 zu erklären. Denselben Grund hat auch das Abfallen dieser Kurven bei Punkt 8.

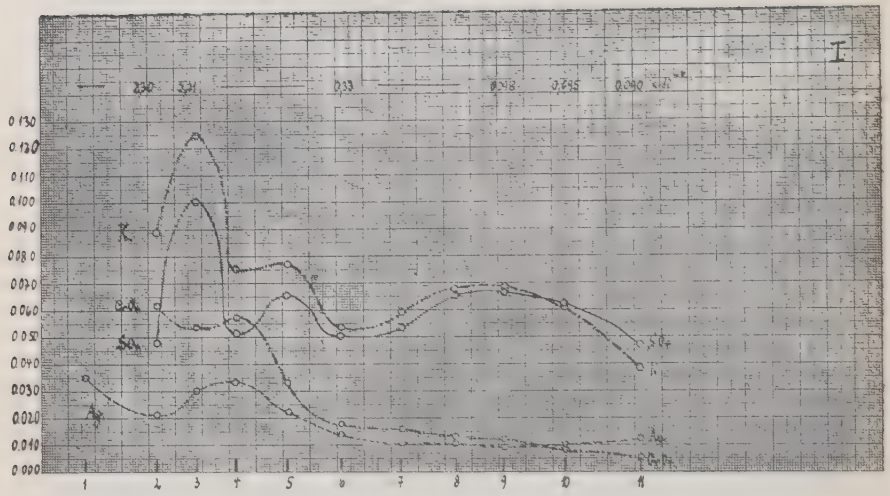
Die sehr geringe Steigung der Silberchromatkonzentration bei Punkt 7 und 8 ist wohl dadurch bedingt, dass die Fällung nur im Entstehen begriffen war.

Hinter der letzten Fällung bleibt das Ionenaktivitätsprodukt ungefähr gleich und deutet vielleicht auf eine neue Fällung hin.

Beim Ausfallen des Silberchromats wird Kaliumsulfat frei, diffundiert weiter und verursacht rechts von der Fällungsstelle die erhöhte Sulfatkonzentration.

Tabelle 1.

Reihenfolge	Gewicht des Schnittes in Gramm	Ag	CrO_4	SO_4	K
1.	6.5458	0 034 979	—	—	—
2.	4.3264	0,021 151	0.061 546	0.048 029	0.088 424
3.	1.6466	0,029 837	0.053 775	0.100 420	0.124 358
4.	4.3030	0 032 981	0,057 023	0,051 424	0,075 466
5.	3.3696	0.021 238	0.033 189	0,065 048	0,076 999
6.	4.6780	0.013 496	0.017 071	0 050 113	0.053 688
7.	4.5508	0.010 032	0.015 785	0 053 500	0.059 250
8.	3 5280	0.010 325	0 012 679	0.065 186	0 067 540
9.	3.6870	0,008 975	0.011 812	0.066 162	0.068 990
10.	3.3534	0.010 190	0.008 463	0.062 357	0 060 630
11.	5.6438	0.012 811	0.004 335	0.047 168	0.038 690



Versuchsbedingungen:

Die vorgelegte Lösung enthielt vor bezw. nach dem Versuch 0.885 und 0.8604 % Kaliumchromat.

Die Konzentration der Gelatine in der Gallerte betrug etwa 5.8 %.

Der Thermostat hatte die konstante Temperatur von 17.5° C.

Der Versuch dauerte 207 Stunden.

Das nicht analysierte Anfangsstück wog 31.046 g.

2. Versuch.

Bei Versuch 2 wurden die drei letzten Fällungen mit der davor, in der Mitte und einem Teil der dahinter liegenden Zone geschnitten. Die Fällungen find in Figur 2 bei der Abszissenpunkten 3, 5—6 und 9 an der entsprechenden gleichmässigen Erhebung der Silber- und Chromatkurven deutlich zu erkennen.

Aus Figur 2 ist ein nennenswertes, gleichmässiges Ansteigen der Silber- und Chromatkurve oberhalb des letzten Ringes zur Vorbereitung einer neuen Fällung kaum zu ersehen. Die Silberkonzentration steigt zwar um ein Geringes, doch nimmt die Chromatkonzentration um ebensoviel ab. Auch bei diesem System tritt die Steigerung der Sulfatkonzentration dicht oberhalb der entsprechenden Ausfällung von Silberchromat deutlich hervor.

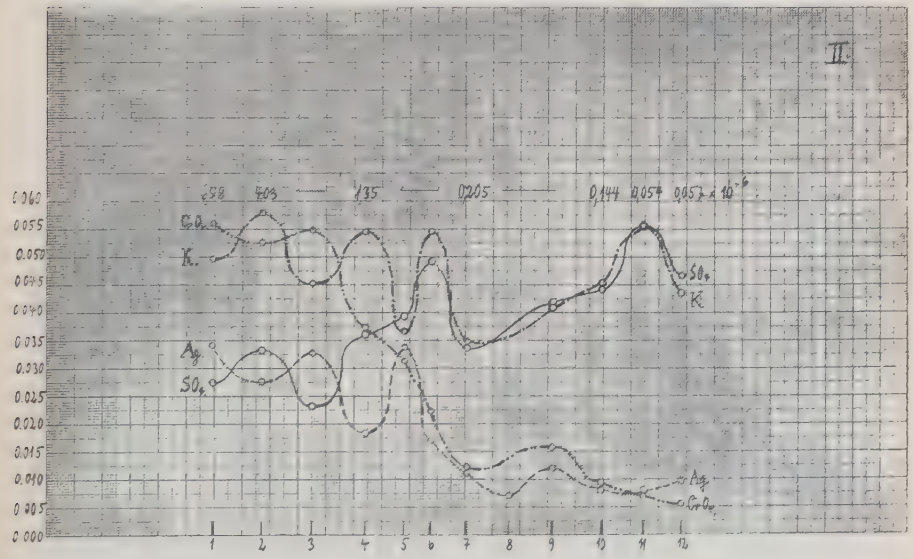
Versuchsbedingungen:

Die Konzentration der vorgelegten Kaliumchromatlösung betrug vor bezw. nach beendetem Versuch 0.86744 und 0.83934 %.

Die Gelatinekonzentration in der Gallerte betrug etwa 6 %.
Temperatur des Thermostaten: 17.5° C.
Dauer des Versuchs: 238 Stunden.
Gewicht des nicht analysierten Anfangsstückes 30.981 g.

Tabelle 2.

Reihenfolge	Gewicht des Schnittes in Gramm	Ag	CrO_4	SO_4	K
1.	3.8270	0 034 239	0 056 242	0 027 470	0.049 471
2.	3.1864	0.027 852	0.052 644	0.033 170	0.057 962
3.	4.1790	0.032 740	0.054 937	0.022 900	0 045 097
4.	3.3745	0.018 487	0.037 155	0 036 210	0 054 878
5.	2.1770	0 033 881	0 031 162	0 039 330	0.036 611
6.	1.6771	0 016 921	0.022 306	0.049 260	0.054 645
7.	3.4981	0.011 134	0.012 419	0.033 770	0.034 849
8.	2.6016	0.006 912	—	—	—
9.	3 7370	0.017 241	0 015 778	0.042 230	0.040 767
10.	3 3303	0 008 229	0 009 318	0.044 160	0.045 249
11.	2.5954	0 007 975	0.007 605	0.055 770	0 055 400
12.	2 8234	0 008 946	0 005 709	0 046 690	0.043 453



3. Versuch.

Hier wurde nur eine Fällung und der dahinterliegende Raum geschnitten und untersucht. Der Niederschlag lag bei Punkt 1. An den einigermassen gleichmässigen Krümmungen der Silber- und Chromatkurven bei Punkt 5 ist deutlich zu erkennen, dass

hier ein neuer Ring in der Entstehung begriffen war. Mit blossem Auge liess sich allerdings in der Gallerte nichts Derartiges feststellen.

Auffallend ist wieder die Steigerung der Sulfatkonzentration hinter der vorbereiteten Fällung bei 8 und 9.

Versuchsbedingungen:

Konzentration der vorgelegten Kaliumchromatlösung vor bezw. nach dem Versuch: 0.9658 und 0.92494 % K_2CrO_4.

Die Gelatinekonzentration in der Gallerte betrug etwa 6 %.

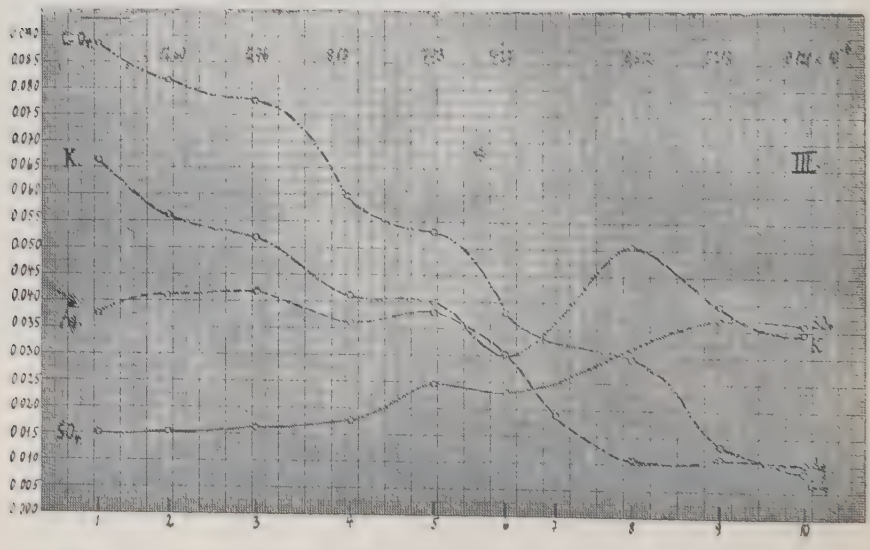
Temperatur des Thermostaten: 17.5° C.

Dauer des Versuchs: 213 Stunden.

Gewicht des nicht analysierten Anfangsstückes 9,829 g.

Tabelle 3.

Reihenfolge	Gewicht des Schnittes in Gramm	Ag	CrO_4	SO_4	K
1.	4 8192	0 03 747	0.08 866	0 01 501	0 06 620
2.	6 0143	0 04 098	0 08 156	0.01 546	0 05 604
3.	7 5352	0.04 139	0 07 753	0.01 614	0.05 228
4.	7 2097	0.03 607	0 05 986	0 01 752	0.04 131
5.	5.5680	0 03 794	0 05 327	0 02 494	0 04 027
6	5 4790	0.03 096	0 03 817	0.02 315	0 03 036
7.	2 2715	0 01 898	—	—	—
8.	8 1416	0.01 071	0 02 991	0 03 140	0 05 060
9.	5.2176	0 01 095	0.01 372	0.03 671	0.03 948
10.	7 3668	0 01 017	0 00 868	0.03 606	0 03 457



4. Versuch.

Bei diesem System ist wieder nach der kontinuierlichen Anfangsfällung der erste isolierbare Ring und der dahinterliegende fällungsfreie Raum untersucht worden. Aus dem schwachen Maximum der Kurven bei Punkt 3 ist zu schliessen, dass hier ein Niederschlag von Silberchromat vorhanden war, der sich noch nicht mit blossem Auge erkennen liess. Bei Punkt 8 ist offenbar auch eine Anreicherung der Silberchromationen da, die noch nicht zur Ausfällung gelangten.

Versuchsbedingungen:

Kaliumchromatkonzentration vor bezw. nach dem Versuch: 0.9211 und 0.8952 %.

Gelatinekonzentration in der Gallerte etwa 6 %.

Temperatur des Thermostaten 18° C.

Dauer des Versuchs: 334 Stunden.

Gewicht des nicht analysierten Anfangsstückes der Gallerte 22.35 g.

Tabelle 4.

Reihenfolge	Gewicht des Schnittes in Gramm	CrO_4	SO_4	Ag	K
1.	3 6766	0 10 280	0 01 344	0 04 397	0.07 227
2	5 7016	0 10 170	0 01 341	0.03 492	0.08 019
3.	4 3134	0 09 404	0 02 085	0 03 984	0 07 505
4.	4 7895	0 08 244	0 01 729	0.03 588	0.06 385
5.	4 5813	0 07 410	0.01 643	0 03 539	0.05 514
6.	4 0025	0.06 709	0.02 250	0 03 549	0 05 410
7.	3 6254	0 06 168	0 02 613	0.03 486	0 05 295
8.	3 3758	0 06 388	0 02 912	0.03 575	0 05 725
9.	5.6958	0.05 142	0.01 763	0.03 178	0 03 727
10.	4.0633	0.04 908	0.02 452	0.02 985	0.04 375
11.	4 4946	0 04 828	0 02 989	0 02 697	0.05 120

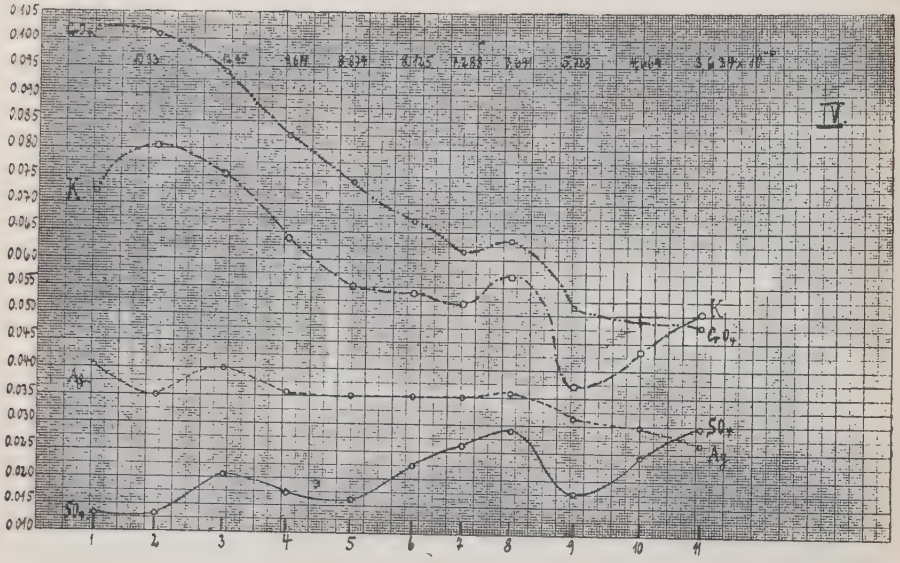
5. Versuch.

Bei Versuch 5 lag der erste Niederschlag, der sich getrennt herausschneiden liess, bei Abszissenpunkt 1. Punkt 2 war noch nicht ganz frei von ausgefallenem Silberchromat. Der übrige Raum war fällungsfrei.

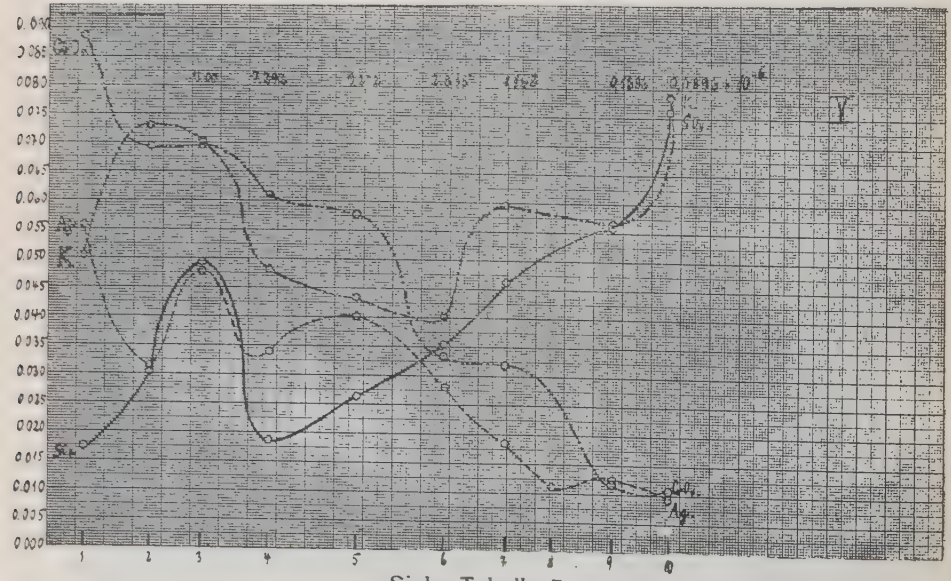
Die relativ starke Erhöhung der Silber- und Chromatkurven bei Punkt 3 scheint wieder durch einen Niederschlag bedingt zu sein, der so fein verteilt war, dass man ihn ohne weiteres nicht erkennen konnte.

Die starke Anreicherung von Silberchromationen bei Punkt 5 lässt ebenfalls auf Niederschlagsbildung schliessen.

Der scharfe Knick der Chromatkurve bei Punkt 7 kann nur durch Unregelmässigkeiten erklärt werden, die durch die seitlich zwischen Gelatine und Acetylcellulose sich bildende Silberchromatfällung entstehen.



Siehe Tabelle 4.



Siehe Tabelle 5.

Versuchsbedingungen:

Kaliumchromatkonzentration vor bezw. nach beendetem Versuch: 0.82862 und 0.80303 %

Gelatinekonzentration in der Gallerte zirka 6 %.

Temperatur des Thermostaten: 17,5° C.

Dauer des Versuchs: 165 Stunden.

Gewicht des nicht analysierten Anfangsstückes der Gallerte: 14.11 g.

Tabelle 5.

Reihenfolge	Gewicht des Schnittes in Gramm	Ag	CrO_4	SO_4	K
1.	5.1465	0 05 569	0.08 847	0.01 751	0.05 029
2.	4.0371	0.03 138	0 06 941	0 03 054	0 07 332
3.	3.3072	0.04 771	0 06 948	0.04 811	0.06 988
4.	6.0048	0 03 401	0 06 193	0.01 867	0 04 819
5.	6 1546	0 04 005	0 05 779	0.02 605	0.04 379
6.	6 2658	0.02 805	0.03 317	0.03 551	0 04 063
7.	2.3534	0 01 878	0.03 210	0.04 646	0 05 978
8.	4.1116	0.01 119	—	—	—
9.	4 3622	0.01 230	0 01 271	0 05 609	0.05 650
10.	3.3579	0 00 910	0 01 111	0.07 650	0 07 850

Die Berechnung des Jonenaktivitätsproduktes.

Von wesentlicher Bedeutung ist in den Figuren offenbar das Stück rechts von der jeweiligen letzten Fällung. Man sollte annehmen, dass man an ihm erkennen kann, warum die nächste Ausfällung nicht direkt an die letzte anschliessend, sondern ein Stück davon entfernt eintritt.

Es soll versucht werden, die Frage dadurch zu klären, dass man an Hand der Konzentrationskurven bezw. -Tabellen für die einzelnen Schnitte das Jonenaktivitätsprodukt

$$[Ag^{\cdot}]^2 \cdot [CrO_4^{\cdot\cdot}]$$

ausrechnet. Das kann näherungsweise folgendermassen geschehen:

Man kann den Rechnungen die Annahme zugrunde legen, dass in den fällungsfreien Gebieten das ganze vorhandene Silber und Chromat als $Ag^{\cdot}$ und $CrO_4^{\cdot\cdot}$ vorliegt, weil im Sinne der Theorie der starken Elektrolyte Silbersulfat und Kaliumchromat als vollkommen dissoziiert anzusehen sind.

Aus der errechneten Konzentration der Silber- und Chromationen $[Ag^{\cdot}]$ und $[CrO_4^{\cdot\cdot}]$ wurde ihre Aktivität $(Ag^{\cdot})$ und $(CrO_4^{\cdot\cdot})$ berechnet mit Aktivitätskoeffizienten, wie sie sich aus der Bjerrumschen Kubikwurzelregel[1]) ergeben:

$$-\log f = n.K.\sqrt[3]{C\,Ion}$$

[1]) Niels-Bjerrum: Zeitschrift für Elektrochemie 24, 321 (1918).

In dieser Gleichung bedeutet f den Aktivitätskoeffizienten, n die Wertigkeit des betreffenden Jons, K die Aktivitätskonstante, die für Silber gleich 0,3 und für Chromat gleich 0,5 gesetzt wurde. C Jon bedeutet die Gesamtionenkonzentration der betreffenden Lösung.

Die Aktivität der Silber- und Chromationen ergab sich dann aus folgenden Gleichungen:

$$[Ag^{\cdot}] \cdot f = (Ag^{\cdot})$$

$$\text{bezw. } [CrO_4''] \cdot = (CrO_4'')$$

Das Produkt aus den beiden errechneten Aktivitäten ergab das Jonenaktivitätsprodukt

$$= [Ag^{\cdot}]^2 \times [CrO_4'']$$

In Tabelle 6 sind die Jonenaktivitätsprodukte aus den fällungsfreien Schnitten der fünf untersuchten Systeme zusammengestellt.

In der ersten Rubrik ist die Reihenfolge der Schnitte angegeben. In der zweiten bis sechsten Rubrik stehen die Jonenaktivitätsprodukte für die einzelnen analysierten Systeme.

Tabelle 6.

	System I	System II	System III	System IV	System V
1.	—	6.58×10^{-6}	—	—	—
2.	2.30×10^{-6}	4.03×10^{-6}	12.60×10^{-6}	10.33×10^{-6}	—
3.	5.21×10^{-6}	—	12.46×10^{-6}	12.45×10^{-6}	13.00×10^{-6}
4.	—	1.35×10^{-6}	8.10×10^{-6}	9.61×10^{-6}	7.29×10^{-6}
5.	—	—	7.93×10^{-6}	8.87×10^{-6}	9.24×10^{-6}
6.	0.33×10^{-6}	—	4.27×10^{-6}	8.12×10^{-6}	2.88×10^{-6}
7.	—	0.205×10^{-6}	—	7.28×10^{-6}	1.16×10^{-6}
8.	—	—	0.512×10^{-6}	7.69×10^{-6}	—
9.	0.098×10^{-6}	—	0.218×10^{-6}	5.72×10^{-6}	0.17×10^{-6}
10.	0.095×10^{-6}	0.144×10^{-6}	0.121×10^{-6}	4.66×10^{-6}	0.089×10^{-6}
11.	0.090×10^{-6}	0.054×10^{-6}	—	3.63×10^{-6}	—

Besprechung der Resultate.

In der Literatur[1]) ist das Löslichkeitsprodukt für Silberchromat $[Ag]^2 \times [CrO_4'']$ gleich $1,6 \times 10^{-12}$ angegeben. In den von mir untersuchten Ringsystemen ist es durchschnittlich um 6 Zehnerpotenzen höher gefunden worden. Dieser gewaltige Unterschied beweist eine sehr starke Uebersättigung, die nur in einer Gallerte möglich sein kann.

[1]) Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, Aufl. 5, 1923, 1181.

Es lässt sich denken, dass solche Uebersättigungserscheinungen, den an sich einfachen Mechanismus der Entstehung Liesegangscher Fällungen zu komplizieren vermögen. Vor allem aber geht daraus hervor, dass die Art des verwandten Gallertmaterials von grossem Einfluss auf die Ausbildung der rhythmischen Fällungen sein muss, weil nur die Gallerte für die beobachteten starken Uebersättigungen verantwortlich gemacht werden kann.

Bei früheren Untersuchungen, u. a. bei dem Magnesiumhydroxydsystem in Agar-Gallerte, sind derartige Erscheinungen nicht beobachtet worden.

Die durch die seitliche Diffusion bedingte Randfällung hat sicher wesentliche Störungen der Ringbildung verursacht. Nur hierdurch ist das teilweise abnorme Verhalten der Kurven zu erklären.

Diese Annahme wird dadurch gestützt, dass in den beiden ersten Systemen, bei denen nur eine ganz schwache Randfällung eintrat, keine unerklärlichen Unregelmässigkeiten in den Konzentrationsgefällen vorhanden sind.

Beim dritten bis fünften System war die Randfällung dagegen stark. Hier musste eine andere Gelatine verwandt werden als vorher.

Der gänzlich andere Ausfall dieser Systeme bestätigt das soeben Gesagte.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine brauchbare Methode angegeben Cr, Ag, SO_4 und K bei Gegenwart von Gelatine zu trennen und zu bestimmen.
2. Es wurde nachgewiesen, dass bei Gegenwart von viel Alkali Cr auf iodometrischem Wege nicht bestimmt werden kann.
3. Es wurden rhythmische Fällungen in Gallerten erzeugt. Die Gallerte wurde mit einem Mikrotom in Scheibchen zerlegt, und hierin die an der Reaktion teilnehmenden Jonen bestimmt.
4. Es wurde versucht durch Berechnung des Jonenaktivitätsproduktes den Entstehungsmechanismus Liesegangscher Ringe zu erforschen. Dabei ergab sich, dass eine durch die Verschiedenartigkeit der Gelatine bedingte seitliche Randfällung hier stört.
5. Es wurde nachgewiesen, dass bei Gegenwart von Silberchromat in Gelatine sehr starke Uebersättigungserscheinungen auftreten.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. R. Fricke, dem ich die Anregung zu Vorliegendem verdanke, für die Unterstützung, die er mir bei der Ausführung der Arbeit zuteil werden liess, verbindlichst zu danken.

Lebenslauf.

Am 28. September 1904 wurde ich als Sohn des Wirtes Franz Westerhoff in Mark geboren. Von Ostern 1914 bis Ostern 1923 besuchte ich das humanistische Gymnasium in Hamm, das ich mit dem Zeugnis der Reife verließ. Ab Sommersemester 1923 war ich an der Westfälischen Wilhelmsuniversität in Münster immatrikuliert, zwischendurch im Wintersemester 1925/26 in Bonn. Im Sommer 1925 bestand ich das erste und im Oktober 1926 das zweite Verbandsexamen. Tag der mündlichen Doktorprüfung 31. Oktober 1929.